



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

*Avaliação da Influência da Quantidade de Extensor de Cadeia nas
Propriedades Mecânicas do Poliuretano*

Jéssica Fernandes Marques

149682

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Eng. Ms. Mauro Ricardo Silveira

Porto Alegre

Junho, 2018

Jéssica Fernandes Marques

**Avaliação da Influência da Quantidade de Extensor de Cadeia nas
Propriedades Mecânicas do Poliuretano**

Projeto de Pesquisa do Trabalho de Diplomação a ser
apresentado ao Departamento de Engenharia de
Materiais da Escola de Engenharia da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Mauro Ricardo
Silveira

Porto Alegre

Junho, 2018

Agradecimentos

Ao meu co-orientador, Ms. Mauro Ricardo Silveira, pela paciência, auxílio e conselhos para realizar este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pela confiança e orientação .

À empresa TecPur, na pessoa do Sr. Rosalvo, por ter doado gentilmente os compostos para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LAPOL, por todo o auxílio prestado, em especial: Paula Dartora e Ana Kelly Cattelan.

Aos meus familiares e amigos, pela compreensão e apoio prestados.

Aos meus pais, Rita e Ney, pelo incentivo, carinho e amor.

Ao meu companheiro de vida Lucas, pelo amor, carinho e paciência.

Lista de Figuras

Figura 1 – Distribuição dos segmentos de mercado do poliuretano, adaptado de Ionescu [5].	13
Figura 2 – Reação para formação do pré-polímero, adaptado de Ionescu [5].	13
Figura 3 – Distribuição do consumo de elastômeros de poliuretano.	14
Figura 4 – Reações do pré-polímero com diferentes compostos, adaptado de Vilar [2].	15
Figura 5 – Reatividade relativa entre diaminas, adaptado de Ionescu [5].	16
Figura 6 – Segmentos rígidos dispersos em uma matriz flexível de um poliuretano [3].	17
Figura 7 – Representação de um tribossistema genérico, adaptado de Czichos [9].	18
Figura 8 – Mecanismos de desgaste mais comuns [11].	19
Figura 9 – Tipos de deformações em um desgaste abrasivo [12].	20
Figura 10 – Modo de movimentação de partículas abrasivas sobre a superfície [11].	20
Figura 11 – Aspecto do material polimérico após ensaio de risco com diamante 60° [13].	21
Figura 12 – Relação entre a contribuição para desgaste e o módulo elástico [14].	21
Figura 13 – Relação entre a taxa de desgaste e a dureza do poliuretano, adaptado de Pitman [15].	22
Figura 14 – Amostra de PU comercial.	25
Figura 15 – Amostra obtida pós cura.	26
Figura 16 - Equipamento de lixabilidade a úmido e a seco.	28
Figura 17 - Espectro de FTIR da amostra comercial.	29
Figura 18 – Espectro de FTIR da amostra A, B e C.	30
Figura 19 – Termograma TGA das amostras formuladas.	31
Figura 20 – Termograma DTG das amostras A, B e C.	32
Figura 21 - Termograma TGA e DTG da amostra comercial.	33
Figura 22 – Termograma DSC do primeiro aquecimento das amostras A, B e C.	34
Figura 23 - Termograma DSC do primeiro aquecimento da amostra comercial.	34
Figura 24 – Termograma DSC do segundo aquecimento das amostras A, B e C.	35
Figura 25 - Termograma DSC do segundo aquecimento da amostra comercial.	36
Figura 26 – Curvas de módulo de armazenamento das amostras.	37
Figura 27 – Curvas de módulo de perda das amostras.	38
Figura 28 – Curvas de tangente de perda das amostras formuladas.	39
Figura 29 – Relação entre o percentual de perda de massa das amostras e os tempos de ensaio.	41

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Formulação utilizada em cada amostra.	26
Tabela 2 – Relação entre as temperaturas T_i e $T_{máx}$ e as respectivas amostras.	32
Tabela 3 – Relação entre as amostras e as T_g 's encontradas por DSC.	36
Tabela 4 - Relação entre os valores de módulo de armazenamento e perda com as respectivas amostras.....	38
Tabela 5 – Relação entre as amostras e as T_g 's encontradas por DMA.....	39
Tabela 6 – Resultados do ensaio de dureza das amostras.	40
Tabela 7 – Relação das médias das massas das amostras com os tempos de ensaio.	40

Lista de Símbolos e Abreviaturas

eq MOCA	Um equivalente-grama de MOCA
eq NCO	Um equivalente-grama de NCO
eq OH	Um equivalente-grama de OH
eq TDI	Um equivalente-grama de TDI
MDI	4,4 – difenilmetano diisocianato
min	Minutos
MOCA	4,4' – metileno – bis – (orto-cloroanilina)
NDI	1,5 – naftaleno diisocianato
PPDI	para-fenileno diisocianato
PPol	Pré-polímero
PTMEG	Politetrametileno glicol
PU	Poliuretano
TDI	2,4 – tolueno diisocianato
Tg	Temperatura de transição vítrea

Sumário

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	6
RESUMO	9
1. Introdução	10
2. Objetivos.....	11
3. Revisão Bibliográfica	12
3.1 – POLIURETANOS	12
3.1.1 – PRÉ-POLÍMERO	13
3.1.2 – ELASTÔMEROS DE POLIURETANO	14
3.1.3 – MATÉRIAS – PRIMAS.....	15
3.1.4 – PROPRIEDADES	17
3.2 – TRIBOLOGIA.....	17
3.3 – MECANISMOS DE DESGASTE.....	18
3.3.1 – DESGASTE ABRASIVO	19
3.3.2 – RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DOS POLÍMEROS	21
3.3.3 – POLÍMEROS COMO REVESTIMENTO CONTRA DESGASTE ABRASIVO	22
4. Procedimento Experimental	24
4.1 – REAGENTES	24
4.2 – EQUIPAMENTOS	24
4.3 – OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	24
4.3.1 – CÁLCULOS PARA A FORMULAÇÃO	25
4.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS FORMULAÇÕES	27
4.4.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	27
4.4.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	27
4.4.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	27
4.4.4 – ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA).....	28
4.4.5 – ASTM D-2240 – DUREZA	28
4.4.6 – ENSAIO DE ABRASÃO	28
5. Resultados e Discussão.....	29
5.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	29
5.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	30
5.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	33
5.4 – ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA)	37

5.5 – ASTM D-2240 – DUREZA	40
5.6 – ENSAIO DE ABRASÃO	40
6. Conclusões	42
7. Trabalhos Futuros	43
8. Referências Bibliográficas.....	44

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar a influência da quantidade de extensor de cadeia nas propriedades mecânicas em um sistema bicomponente de poliuretano para a aplicação em revestimento contra desgaste. Foram realizadas três formulações fixando a quantidade de pré-polímero e alterando a quantidade de extensor de cadeia. As amostras foram avaliadas por FTIR, análises térmicas, como TGA, DSC e DMA, ensaio de dureza e desgaste abrasivo. O aumento da quantidade de extensor de cadeia proporcionou um aumento na resistência ao desgaste e melhoramento das demais propriedades mecânicas avaliadas.

Palavras-chave: Poliuretano; Revestimento; Desgaste; Abrasão; Extensor de cadeia.

1. Introdução

Nos processos produtivos de indústrias de diferentes segmentos é fácil encontrar um problema em comum: o desgaste mecânico de seus equipamentos e componentes. Este quadro resulta em altos custos de manutenção e paradas não programadas de produção. As condições severas às quais estes equipamentos são expostos originam diferentes tipos de mecanismos de desgaste. O desgaste abrasivo é o mecanismo mais encontrado na indústria [1]. Dentre os diversos materiais empregados para reduzir esta condição de desgaste, destaca-se o uso de elástomeros, em especial os elastômeros de Poliuretano.

Os poliuretanos foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937. Estes polímeros são produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol e outros reagentes como agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos. O desenvolvimento comercial começou na Alemanha no final da década de 1930, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos, e tintas, já os elastômeros tiveram a sua origem na década de 1940 na Alemanha e Inglaterra [2]. Atualmente os poliuretanos vem apresentando um expressivo crescimento de produção e consumo no mercado mundial de polímeros. Sua importância comercial deve-se, principalmente, à possibilidade de obter-se materiais com grande variedade de propriedades térmicas e mecânicas em função da seleção de reagentes utilizados. Quando empregados como revestimentos, conferem à superfície revestida maior resistência à abrasão, alta resiliência, maior resistência ao envelhecimento e, como consequência, aumento da vida útil do componente ou equipamento em questão.

Neste estudo será abordado a complexidade química envolvida na síntese de poliuretanos, em especial em seus elastômeros, suas características gerais e o seu comportamento frente ao desgaste mecânico por abrasão.

2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da proporção do extensor de cadeia nas propriedades mecânicas de elastômeros de poliuretano para a aplicação em revestimento contra desgaste. Para tal foi utilizado um sistema bicomponente composto por um pré-polímero e um extensor de cadeia e os resultados obtidos serão comparados com uma amostra comercial da fabricante Metaline[®].

3. Revisão Bibliográfica

3.1 – POLIURETANOS

Poliuretanos pertencem a uma classe de polímeros caracterizada pela ligação –NH-CO-O-. Possuem uma estrutura química complexa envolvendo, principalmente, três componentes em sua síntese: um diisocianato, um macroglicol e um extensor de cadeia. Devido às múltiplas combinações destes componentes torna-se um dos polímeros mais versáteis, podendo-se obter desde espumas rígidas até produtos elastoméricos.

A presença de segmentos rígidos e flexíveis confere ao poliuretano uma morfologia heterogênea, tal característica os leva a serem referidos como copolímeros em bloco. A composição do poliuretano na superfície é difícil de ser predita em função do seu caráter ambivalente (segmentos rígidos polares e segmentos flexíveis apolares) que é responsivo ao meio exposto. Ou seja, na superfície haverá uma maior proporção de segmentos rígidos, polares, quando o meio exposto é polar (por exemplo: água) e uma maior proporção de segmentos flexíveis, apolares, quando meio for apolar (por exemplo: ar). No entanto, esta segregação não é, necessariamente, completa, frações do outro segmento devem estar presentes [3].

Devido a toda esta versatilidade, o mercado global de poliuretano em 2015 foi avaliado em US\$ 41,83 bilhões e deverá atingir US\$ 56,76 bilhões em 2021, em um CAGR (Taxa Composta Anual de Crescimento) de 5,6% de 2016 para 2021 [4].

Os segmentos de mercado em que este polímero é empregado são diversos, variando segundo o produto gerado. Espumas flexíveis e semiflexíveis são utilizadas na indústria de móveis, em colchões e estofados, e automotiva, em assentos e isolantes acústicos. Já as espumas rígidas geralmente são empregadas como isolantes térmicos na construção civil, indústria química, alimentícia e em transportes refrigerados. Os elastômeros de poliuretano apresentam aplicações bastante variadas, sendo utilizados em confecções de calçados e partes destes na indústria calçadista, em pneus na indústria automotiva e como revestimento de bombas e tubulações em indústrias de extração de petróleo. Adesivos, selantes, revestimentos e fibras representam aplicações bastante específicas. A Figura 1 ilustra esta distribuição.

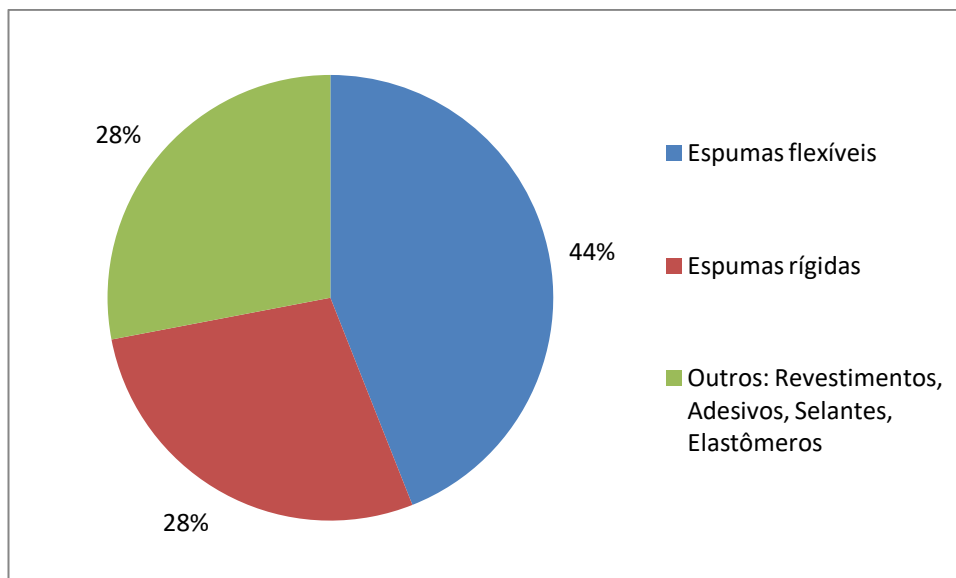


Figura 1 – Distribuição dos segmentos de mercado do poliuretano, adaptado de Ionescu [5].

3.1.1 – PRÉ-POLÍMERO

Os poliuretanos podem ser produzidos por um processo em duas etapas, também conhecido como Pré-polímero. Neste processo ocorre a reação do diisocianato, em excesso molar, com o macroglicol. O resultado é uma estrutura com grupamentos terminais NCO livres para reagir, como pode ser visto na Figura 2.

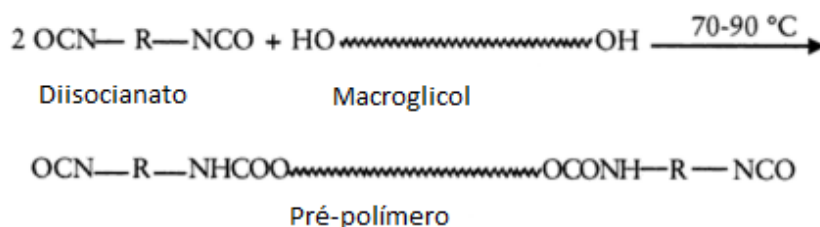


Figura 2 – Reação para formação do pré-polímero, adaptado de Ionescu [5].

A cura do poliuretano ocorrerá em uma segunda etapa, na qual o excesso molar de diisocianato, os grupamentos NCO, irá reagir com o extensor de cadeia. Os sistemas baseados neste processo permitem uma poliadição melhor controlada e formação de estruturas segmentadas.

Esta técnica é frequentemente usada na fabricação de elastômeros de poliuretano, revestimentos e espumas flexíveis.

3.1.2 – ELASTÔMEROS DE POLIURETANO

Os elastômeros de poliuretano são copolímeros sintéticos de estruturas macromoleculares, resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O principal grupo é o polioli, dos tipos: poliéter e poliéster [6].

Estes elastômeros apresentam ótimas características físicas e durezas que variam desde materiais mais elásticos e macios até materiais mais duros e de estrutura reticulada. A possibilidade de incorporação de cargas e fibras confere maior resistência mecânica ao elastômero, podendo este ser comparado com materiais convencionalmente de maior módulo, como por exemplo o PVC e o Policarbonato.

O consumo de elastômeros de PU está distribuído em: RIM (Moldagem por Injeção e Reação) sólido, microcelulares, termoplásticos, moldados por vazamento e moídos, sendo utilizadas diferentes técnicas de processamento [2], conforme pode ser visto na Figura 3.

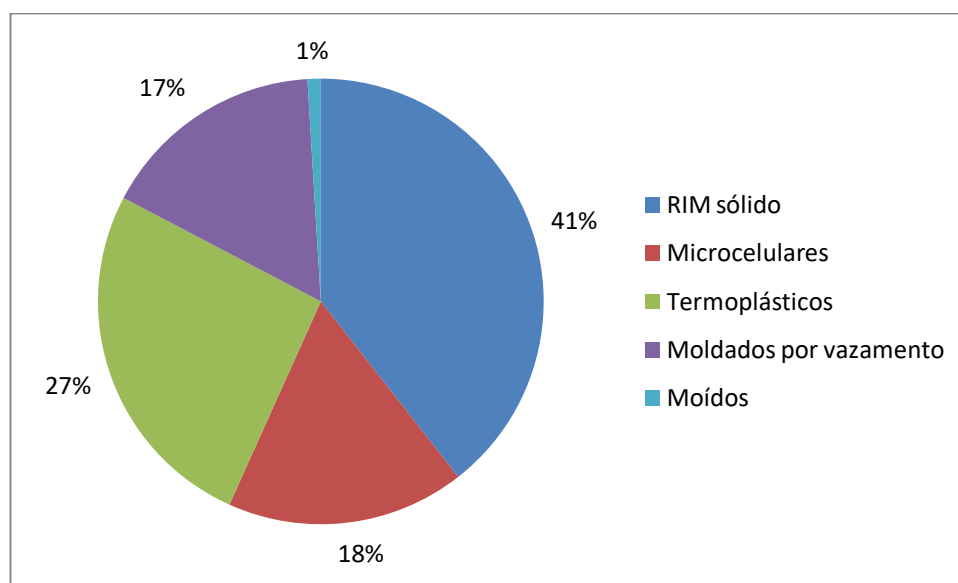


Figura 3 – Distribuição do consumo de elastômeros de poliuretano.

3.1.2.1 – QUÍMICA DOS ELASTÔMEROS DE POLIURETANO

Os elastômeros de PU são produzidos pela reação, em uma ou em duas etapas (processo pré-polímero), de um isocianato, um polioli de alto peso molecular e um extensor de cadeia que pode ser um diol, uma diamina ou a água, que também atua como agente de expansão no caso dos elastômeros microcelulares [2].

No processo em duas etapas, a quantidade de excesso molar de diisocianato será determinante para a dureza final do elastômero. Para obter-se um elastômero mais macio,

deixa-se uma menor quantidade de excesso molar, o contrário vale para obter-se um elastômero com maior rigidez.

Neste processo a formação do elastômero de poliuretano ocorre na segunda etapa, onde ocorre a reação do pré-polímero com o extensor de cadeia, também conhecido como agente de cura. Normalmente os extensores de cadeia possuem caráter difuncional, contendo átomos de hidrogênio ativos que irão reagir com os grupamentos NCO presentes no pré-polímero. A Figura 4 apresenta as reações resultantes da interação do pré-polímero com diferentes compostos usados como extensores de cadeia.

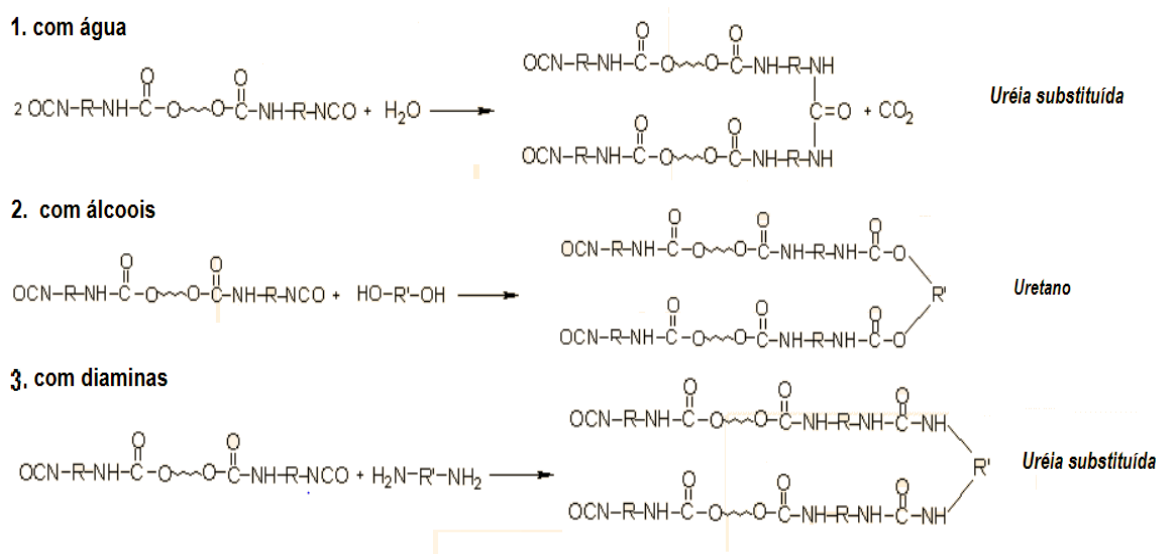


Figura 4 – Reações do pré-polímero com diferentes compostos, adaptado de Vilar [2].

3.1.3 – MATÉRIAS – PRIMAS

As principais matérias – primas dos poliuretanos são divididas em:

- Isocianato: é um composto orgânico caracterizado pela presença de dois grupos funcionais NCO, que possui alta reatividade a grupos com hidrogênio livre no sistema. Os isocianatos usados comercialmente possuem no mínimo dois grupos funcionais. A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada utilizando-se isocianatos aromáticos, os principais são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); para-fenileno diisocianato (PPDI – termo na língua inglesa).

Os elastômeros de PU são, em geral, fabricados a partir do MDI, TDI ou ainda do NDI. Nos processos de cura a frio, o isocianato mais utilizado é o MDI, devido a sua reatividade, e nos sistemas de dois componentes curados a quente são usados pré-polímeros de TDI, MDI ou NDI, com poliálcool poliéster ou PTMEG (poli(tetrametileno glicol)) [2].

- Poliols: os polióis são responsáveis pelos segmentos flexíveis dos elastômeros de poliuretano e são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3.000. O poli(tetrametileno glicol) (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados nos elastômeros de poliuretano devido às excelentes propriedades mecânicas do PU resultante. [2]

A estrutura alifática e baixa interação molecular são as características dos polióis responsáveis pela sua flexibilidade, pois permitem que suas moléculas girem e se curvem facilmente. Com relação às propriedades mecânicas, a escolha de um outro poliols reside em apresentar resistência à degradação química e por hidrólise [3].

Além dos polióis citados acima, pode-se utilizar na fabricação de elastômeros de poliuretano os polioxipropileno glicóis (PPG), a policaprolactona (PCL), o polibutadieno (PBLH) e o óleo de mamona [6].

- Extensor de Cadeia: a escolha do tipo de extensor de cadeia influencia o perfil da reação e processamento, ainda que a reatividade do sistema dependa de todos os componentes, pois são responsáveis pela velocidade de reação. Estes, geralmente, são compostos polifuncionais de baixo peso molecular que reagem com os isocianatos.

As características do segmento rígido, e muitas propriedades do PU, são determinadas pela combinação do diisocianato e do extensor de cadeia, também chamado de agente de cura. Os mais comumente usados em elastômeros sólidos são os glicóis de cadeia curta e as diaminas.

Reações do poliisocianato com glicóis como extensor de cadeia são, geralmente, mais lentas se comparadas com as diaminas. Tal característica requer o uso de catalisadores para diminuir o tempo de ciclo de produção do poliuretano. A estabilidade térmica do polímero final poderá ser afetada devido à presença de resíduos metálicos provenientes destes catalisadores que são, tipicamente, organometálicos. Além disso, os glicóis possuem uma solubilidade limitada no poliols, estabelecendo um limite para a quantidade de extensor de cadeia a ser utilizada na formulação.

As amins apresentam diferenças de reatividade com poliisocianatos entre si e são ilustradas na Figura 5.

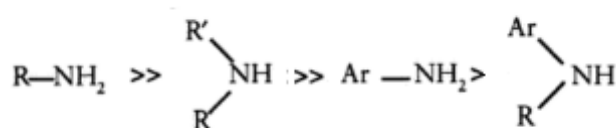


Figura 5 – Reatividade relativa entre diaminas, adaptado de Ionescu [5].

3.1.4 – PROPRIEDADES

Devido a sua composição, a estrutura dos poliuretanos é diferenciada dos outros polímeros. Os segmentos flexíveis usualmente permanecem amorfos, mas os segmentos rígidos tendem a se cristalizar, formando uma estrutura composta de duas fases na qual os domínios de segmentos rígidos estão dispersos em uma matriz de segmentos flexíveis [3], como ilustra a Figura 6.



Figura 6 – Segmentos rígidos dispersos em uma matriz flexível de um poliuretano [3].

Há diferenças entre a composição na superfície e no interior do polímero ocasionadas pelo fenômeno de segregação da superfície e de impurezas. A característica predominante da superfície do poliuretano será o resultado das interações desta com o meio ao qual está exposta.

Apesar de haver uma larga dependência entre as propriedades finais do poliuretano e as combinações de diisocianatos, macroglicol e extensor de cadeia, pode-se apontar as seguintes características como principais desta classe de polímeros:

- alta resistência à abrasão;
- boa resistência ao impacto a baixas temperaturas;
- elevada resistência à tração;
- elevada resistência à propagação de rasgos;
- boa resistência às intempéries e ozônio;
- grande capacidade de suportar cargas.

3.2 – TRIBOLOGIA

O termo tribologia, de origem grega, significa, em palavras simples, a ciência do atrito. Já os dicionários a definem como ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimentos relativos e de assuntos e práticas relacionados [7].

A primeira vez em que foi relatada foi em 1966 em um relatório histórico de Peter Jost, Comitê do Departamento Britânico de Educação e Ciência. As estimativas apresentadas no relatório são de que mediante o uso do conhecimento existente podem-se reduzir as perdas por desgaste em 20% [8].

A tribologia reúne os conhecimentos adquiridos na Física, na Química, na Mecânica e na Ciência dos Materiais para explicar e prever o comportamento de sistemas físicos que são utilizados em sistemas mecânicos. O que unifica a tribologia não são os conhecimentos básicos, mas sim a área de aplicação [8].

O desgaste é apontado como o principal responsável de perda de material e desempenho mecânico, tendo o atrito como a sua maior causa, a tribologia assume um grande papel econômico realizando uma análise operacional em problemas de alta importância, como confiabilidade e manutenção de equipamentos, compreendendo as relações envolvidas em um tribossistema. Entende-se por tribossistema o corpo, contra-corpo, interface e ambiente. A Figura 7 ilustra um tribossistema de forma genérica.

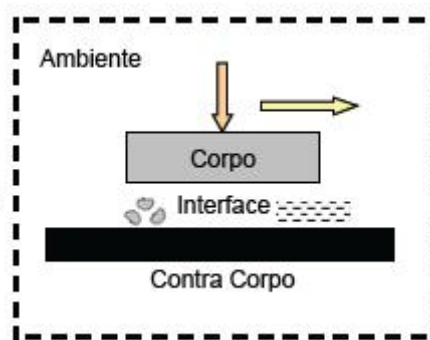


Figura 7 – Representação de um tribossistema genérico, adaptado de Czichos [9].

3.3 – MECANISMOS DE DESGASTE

Desgaste é definido como o processo no qual ocorre dano superficial causado por uma interação mecânica com outra superfície, corpo ou fluido. Nesta interação atuam os chamados mecanismos de desgaste, que envolvem uma série de fenômenos físicos e químicos [10].

De um modo geral, os mecanismos de desgaste são classificados segundo o tipo de interação entre as superfícies e são poucos os casos em que ocorre apenas um tipo de interação. Desta forma, torna-se importante a compreensão de cada mecanismo e sua interação com a superfície. Os principais mecanismos são:

- Adesivo;
- Abrasivo;
- Corrosivo;

- Fadiga superficial.

A Figura 8 ilustra esses mecanismos.

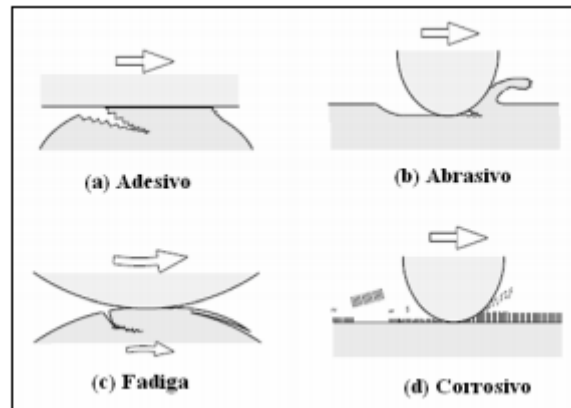


Figura 8 – Mecanismos de desgaste mais comuns [11].

Os processos de atrito e desgaste nos metais foram os primeiros a serem observados, onde a transferência de metal pode ser seguida por oxidação do metal transferido [11]. Nos metais, é possível correlacionar a sua dureza com a taxa de desgaste em um tribossistema, o mesmo não ocorre em materiais poliméricos como os poliuretanos. Ao medir a sua dureza, ocorrem deformações que podem mascarar os resultados. Além disso, os polímeros apresentam baixos valores de tensão, deformação e resistência ao desgaste, se comparados a metais de mesma dureza, fato este que favorece o desgaste por microcorte do que por microsulcamentos.

3.3.1 – DESGASTE ABRASIVO

É definido como o deslocamento de material provocado pelo deslizamento sob pressão de partículas duras sobre superfícies de menor dureza. Estas partículas podem estar presentes no meio entre as superfícies em questão, incrustadas em uma delas ou ainda serem protuberâncias duras em uma das superfícies.

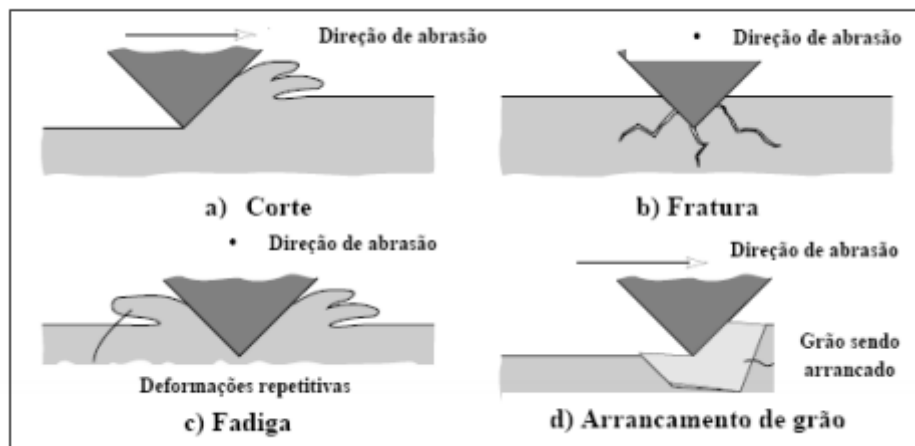


Figura 9 – Tipos de deformações em um desgaste abrasivo [12].

A Figura 9 ilustra os tipos de deformações geradas no desgaste abrasivo em diferentes superfícies. Na Figura 9-a, a partícula abrasiva promove o corte e remoção da superfície macia. Na Figura 9-b, o desgaste se dá por fraturas da superfície frágil. Na Figura 9-c, ocorre o desgaste por fadiga da superfície dura após deformações cíclicas. Já na Figura 9-d, a partícula abrasiva provoca o destacamento de grãos da superfície dura, deformação muito comum em materiais cerâmicos.

Outra característica determinante para a natureza do desgaste abrasivo é o modo como os grãos movimentam sobre a superfície, podendo ser deslizamento e rolamento, como pode ser visto na Figura 10. O desgaste abrasivo por deslizamento é ocasionado devido à movimentação de partículas duras impregnadas em um contra-corpo ou asperidades duras entre as superfícies em contato. O desgaste por rolamento é ocasionado por partículas que rolam sobre a superfície dos corpos que estão em movimento relativos [11].

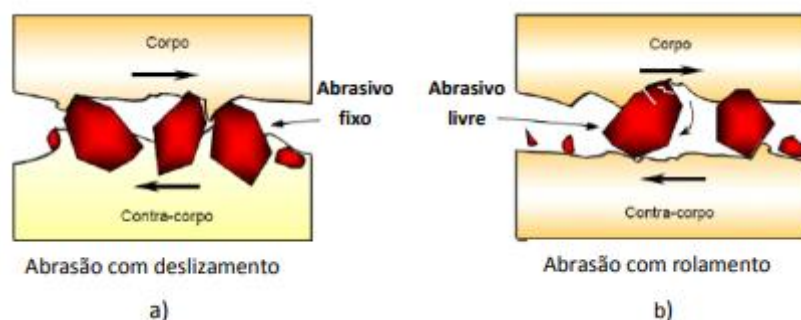


Figura 10 – Modo de movimentação de partículas abrasivas sobre a superfície [11].

3.3.2 – RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DOS POLÍMEROS

Os polímeros, embora macios, podem ter um grau surpreendentemente elevado de resistência ao desgaste abrasivo, comparados com um metal de mesma dureza. A maior durabilidade dos polímeros pode ser atribuída à elevada resistência à abrasão por arrancamento de grãos e a incapacidade de fraturar grãos formando novas arestas de bordas afiadas, comparados aos metais [11].

Os materiais poliméricos sem fibras tendem a produzir sulco de largura irregular e ondulado, devido ao processo de deformação superficial, como pode ser visto na Figura 11.

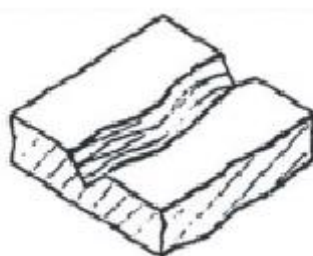


Figura 11 – Aspecto do material polimérico após ensaio de risco com diamante 60° [13].

Em polímeros com propriedades de elastômeros (borrachas e poliuretanos), a deformação por contato será totalmente elástica e o mecanismo de desgaste por fadiga irá prevalecer, como ilustrado na Figura 12 [14].

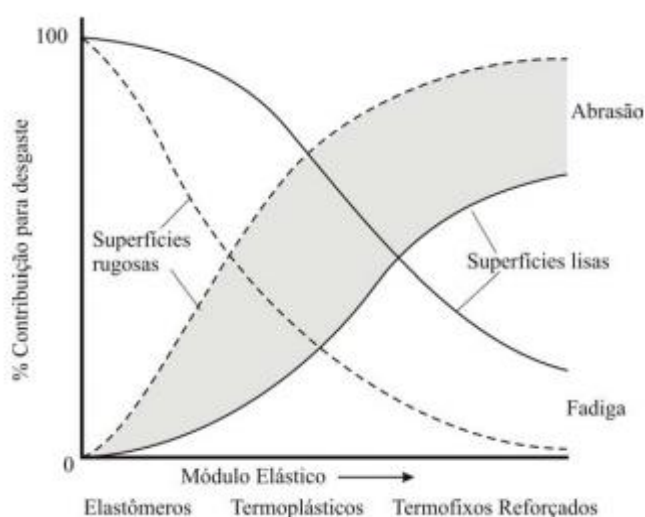


Figura 12 – Relação entre a contribuição para desgaste e o módulo elástico [14].

Com o aumento do módulo elástico ocorre a maior contribuição para o desgaste por parte da abrasão em função de um aumento da dureza da superfície.

O perfil de desgaste abrasivo de um poliuretano pode ser relacionado com sua dureza, variando segundo a Figura 13.

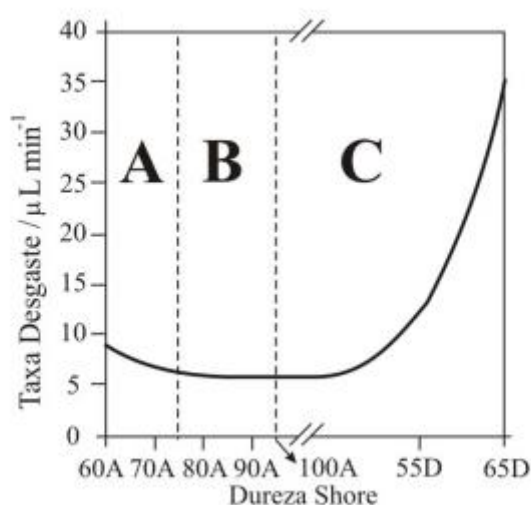


Figura 13 – Relação entre a taxa de desgaste e a dureza do poliuretano, adaptado de Pitman [15].

As três seções descritas acima podem ser definidas da seguinte forma:

- Região A: a taxa de desgaste decresce com o aumento da dureza (60A – 75A), explicado pela propriedade mecânica ineficiente de poliuretanos desta faixa;
- Região B: a taxa de desgaste é aproximadamente independente da dureza (75A – 95A), onde não há significativo efeito no desempenho da taxa de desgaste;
- Região C: a taxa de desgaste aumenta com o aumento da dureza (95A – 65D), devido às variações na temperatura do material que auxiliam no seu crescente desgaste.

Esta relação entre a dureza e a taxa de desgaste foi estabelecida nos estudos de Pitman [15], onde este complementa que a maioria dos poliuretanos com matriz de poliéter com dureza entre 75A e 95A apresentam maior resistência à abrasão e fora dessa faixa a taxa de desgaste tende a aumentar.

3.3.3 – POLÍMEROS COMO REVESTIMENTO CONTRA DESGASTE ABRASIVO

Revestir superfícies com o objetivo de conferir-lhes maior resistência aos diferentes mecanismos de desgaste, biocompatibilidade ou melhor aparência ocorre há anos. Por apresentar, geralmente, baixos coeficientes de atrito, a utilização de materiais poliméricos para este fim está ligada às aplicações em que ocorre deslizamento entre as superfícies.

Muitos polímeros possuem como característica a transferência de filme polimérico quando ocorre o deslizamento contra contracorpos duros. Esta característica se apresenta como fator importante para o atrito e o desgaste desses polímeros. A passagem do contracorpo sobre a superfície polimérica ocasiona a deformação da sua superfície e subsuperfície resultando no desgaste coesivo. Esta deformação pode ser de dois tipos: plástica (permanente) ou elástica (recuperável).

Os polímeros mais comumente usados como revestimento contra desgaste são: PEEK (poliéter-éter-cetona), Poliamida, PET (politereftalato de etileno), EMAA (copolímero ácido metacrílico de etileno), PEAD (polietileno de alta densidade) e Poliuretano elastomérico de alta densidade.

4. Procedimento Experimental

4.1 – REAGENTES

- Pré-polímero: 890 A, doado gentilmente pela empresa TecPur, composto por Tolueno diisocianato (TDI) e Politetrametileno éter glicol (PTMEG), de peso molecular 1000, com teor de 4,5% de NCO livre, usado como recebido.
- MOCA: 4,4' — metileno – bis – (orto-cloroanilina) , extensor de cadeia doado gentilmente pela empresa TecPur, usado como recebido.
- Frekote 770 NC: desmoldante semi-permanente usado para impedir a adesão do polímero ao molde usado para confecção das amostras.

4.2 – EQUIPAMENTOS

- Estufa Ethik Techonology 40ND;
- Chapa de aquecimento Ika C-Mag HS7;
- Dessecador com aquecimento a vácuo JP Selecta Vacuo-Temp;
- Molde metálico com quatro cavidades, cada uma medindo 10cmx10cm;
- Balança de precisão Marte AS2000C.

4.3 – OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O pré-polímero 890 A, inicialmente líquido e de aparência bastante viscosa, foi aquecido a 60°C sob vácuo por 20 min para sua degasagem, enquanto o molde metálico foi aquecido a 80°C em estufa. Já o extensor de cadeia, inicialmente sólido, foi aquecido a 105°C sob exaustão para levá-lo ao estado líquido.

Após a etapa de degasagem do pré-polímero, realizada no dessecador com aquecimento a vácuo, e fundição do extensor de cadeia, ambos foram misturados cuidadosamente em um béquer e vazados no molde pré-aquecido já contendo o desmoldante. A cura completa do polímero foi feita em 48 h a temperatura ambiente.

A amostra comercial foi obtida já pronta para o uso final, como pode ser vista na Figura 14.



Figura 14 – Amostra de PU comercial.

4.3.1 – CÁLCULOS PARA A FORMULAÇÃO

Para estimar a quantidade mínima de extensor de cadeia a ser usada nas formulações, foram feitos os seguintes cálculos [16]:

- Um equivalente-grama de TDI:

$$\frac{\text{mol do TDI}}{\text{n}^\circ \text{ de funções do TDI}} = \frac{174}{2} = 87,00 \text{ g.mol}^{-1}$$

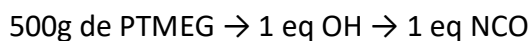
- Um equivalente-grama de PTMEG:

$$\frac{\text{mol do PTMEG}}{\text{n}^\circ \text{ de funções do PTMEG}} = \frac{1000}{2} = 500 \text{ g.mol}^{-1}$$

- Um equivalente-grama de MOCA:

$$\frac{\text{mol do MOCA}}{\text{n}^\circ \text{ de funções do MOCA}} = \frac{267,15}{4} = 66,79 \text{ g.mol}^{-1}$$

A relação de PTMEG com TDI, para formação do pré-polímero (PPol), é a seguinte:



$$\begin{array}{ccc} 500\text{g de PTMEG} & \text{-----} & 87\text{g de TDI} \\ 100\text{g de PTMEG} & \text{-----} & X\text{g} \end{array}$$

$$X = 17,4\text{g de TDI}$$

Considerando que o PPol usado contém 4,5% de NCO livre:

$$\begin{array}{ccc} 100\text{g de PPol} & \text{-----} & 4,5\text{g de NCO} \\ (100\text{g} + 17,4\text{g} + m_{\text{TDI livre}} & \text{-----} & (m_{\text{TDI livre}} \times \frac{\text{mol TDI}}{\text{eq TDI}}) \end{array}$$

$$m_{\text{TDI livre}} = 12,07\text{g}$$

Massa do PPol = 100 + 17,4 + 12,07 = 129,47g.

$$\begin{array}{ccc} 129,47g \text{ de PPol} & \text{-----} & 12,07g \text{ de TDI livre} \\ 100g \text{ de PPol} & \text{-----} & Yg \text{ de TDI livre} \end{array}$$

Y = 9,32g de TDI livre em 100g de PPol.

Relacionando o PPol com o MOCA para obter a quantidade de extensor de cadeia tem-se que:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ eq MOCA} & \text{-----} & 1 \text{ eq NCO} \\ 66,79g & \text{-----} & 87g \\ Wg \text{ de MOCA} & \text{-----} & 9,32g \text{ de TDI livre} \end{array}$$

W = 7,15 g de MOCA.

Logo, a mínima quantidade de extensor de cadeia para que ocorra a cura do pré-polímero é aproximadamente 7,00g.

As proporções utilizadas nas formulações estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação utilizada em cada amostra.

Amostra	Pré-polímero 890 A (g)	MOCA (g)
A	100	7
B	100	14
C	100	21

Foram obtidos corpos de prova quadrados medindo (10x10 cm) como pode ser visto na Figura 15.



Figura 15 – Amostra obtida pós cura.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS FORMULAÇÕES

As amostras obtidas foram caracterizadas através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho Com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmico – Mecânica (DMA), Dureza (ASTM D-2240) e de Ensaio de Abrasão.

4.4.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é muito utilizada na caracterização de polímeros, sendo importante na identificação e/ou determinação de suas características estruturais. Através desta técnica pode-se determinar os grupos funcionais e ligações presentes na amostra.

O ensaio foi realizado utilizando o espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 1000 em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e 4 cm^{-1} de resolução espectral. O espectro obtido é resultado de uma acumulação de 32 varreduras, conforme ASTM E-1252-98.

4.4.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica consiste no monitoramento contínuo da massa da amostra em função do aumento da temperatura em uma atmosfera controlada.

O ensaio foi realizado no equipamento TGA Q50 da TA Instruments sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20°C/min (da temperatura ambiente até 940°C) utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

4.4.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) consiste na avaliação da quantidade de calor absorvido ou liberado por uma amostra quando da ocorrência de eventos térmicos. Entende-se por eventos térmicos transformações físicas, químicas ou físico-químicas ocorridas na amostra quando esta é submetida a um programa de temperatura [17].

O ensaio foi realizado no equipamento DSC Q20 da TA Instruments com rampas de aquecimento de 10°/min, em panela de alumínio com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As corridas de DSC foram de -90°C até 200°C utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

4.4.4 – ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA)

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) consiste na avaliação dos módulos de perda ou armazenamento, elástico, de compressão ou de cisalhamento em função da temperatura quando a amostra é submetida a um programa de temperatura [17].

Os ensaios foram realizados no equipamento DMA 2980 da TA Instruments com amostras medindo (1x1cm) utilizando o método de deformação por cisalhamento (*shear sandwich*) com amplitude de oscilação de 30 μm na faixa de temperatura de -90°C a 80°C e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.4.5 – ASTM D-2240 – DUREZA

Este método de teste é baseado na penetração de um tipo de indentador específico quando forçado contra um material sob condições específicas. A dureza por indentação depende do módulo elástico e viscoelástico do material teste.

Para o ensaio foi utilizado o durômetro Bareiss, com suporte BS 61 II, na escala Shore A e foram realizadas 5 medidas para cada amostra.

4.4.6 – ENSAIO DE ABRASÃO

O ensaio de abrasão, baseado na norma ISO (NBR) 14823, foi realizado utilizando o equipamento Speed IV da TKB Erichsen, apresentado na Figura 16. Este executa movimento linear alternado a $37,0 \pm 1$ ciclos por minuto com velocidade constante ao longo de um deslocamento de 28 cm. Como agente abrasivo utilizou-se lixas de granulometria 40.



Figura 16 - Equipamento de lixabilidade a úmido e a seco.

5. Resultados e Discussão

5.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A caracterização feita por FTIR das amostras formuladas e da amostra comercial são apresentadas nas Figuras 16 e 17. Os espectros obtidos indicam que, em todos os segmentos rígidos, houve a ausência da banda em 2300 cm^{-1} para a amostra comercial e com intensidades mínimas para as amostras formuladas, referente ao $\nu(\text{NCO})$ residual e o surgimento das bandas em torno de 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , características $\nu(\text{NH})$; da banda em 2900 cm^{-1} , característica de $\nu(\text{CH})$; em aproximadamente 1720 cm^{-1} de $\nu(\text{C=O})$, presente na função amida da ligação uretânica, e em 1210 cm^{-1} do $\nu(\text{COC})$.

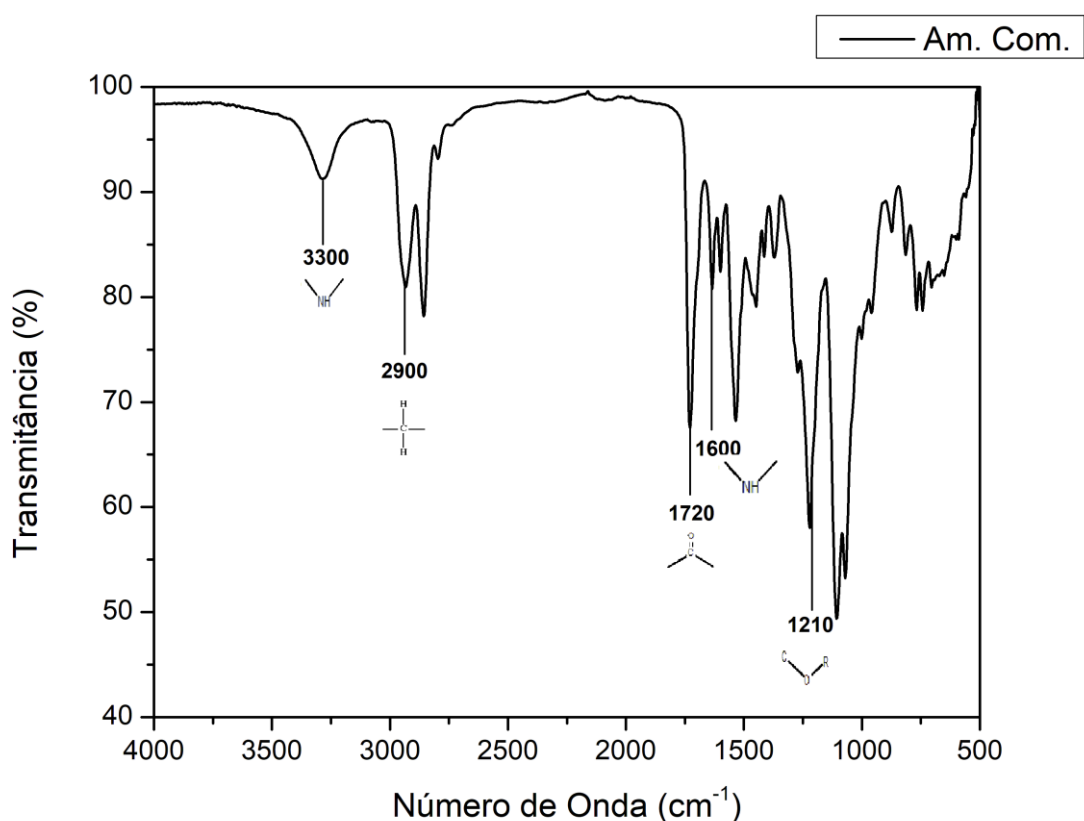


Figura 17 - Espectro de FTIR da amostra comercial.

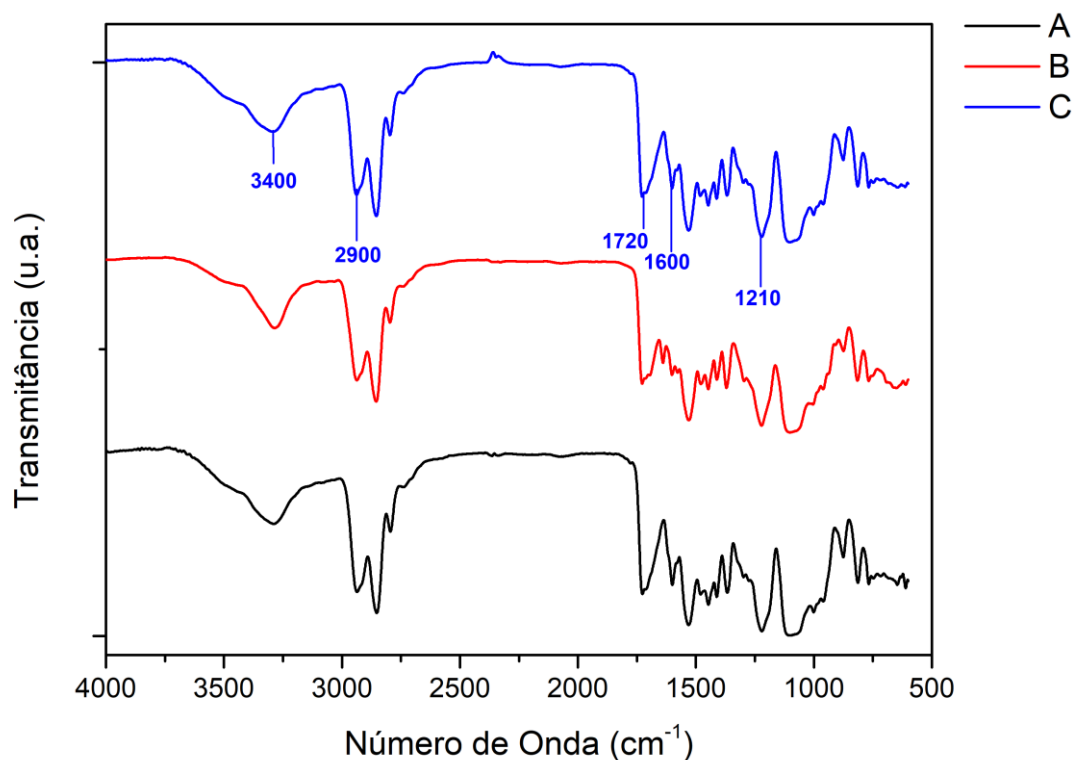


Figura 18 – Espectro de FTIR da amostra A, B e C.

Os espectros das reações dos segmentos rígidos referentes às amostras formuladas indicaram a formação dos produtos, conforme esperado.

5.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As amostras A, B e C foram analisadas por TGA para avaliar a estabilidade térmica desses materiais. A Figura 18 apresenta os termogramas obtidos a partir dos quais pode-se, inicialmente, observar que há apenas um estágio de perda de massa, com pequenas diferenças entre as faixas de temperatura em que elas ocorrem.

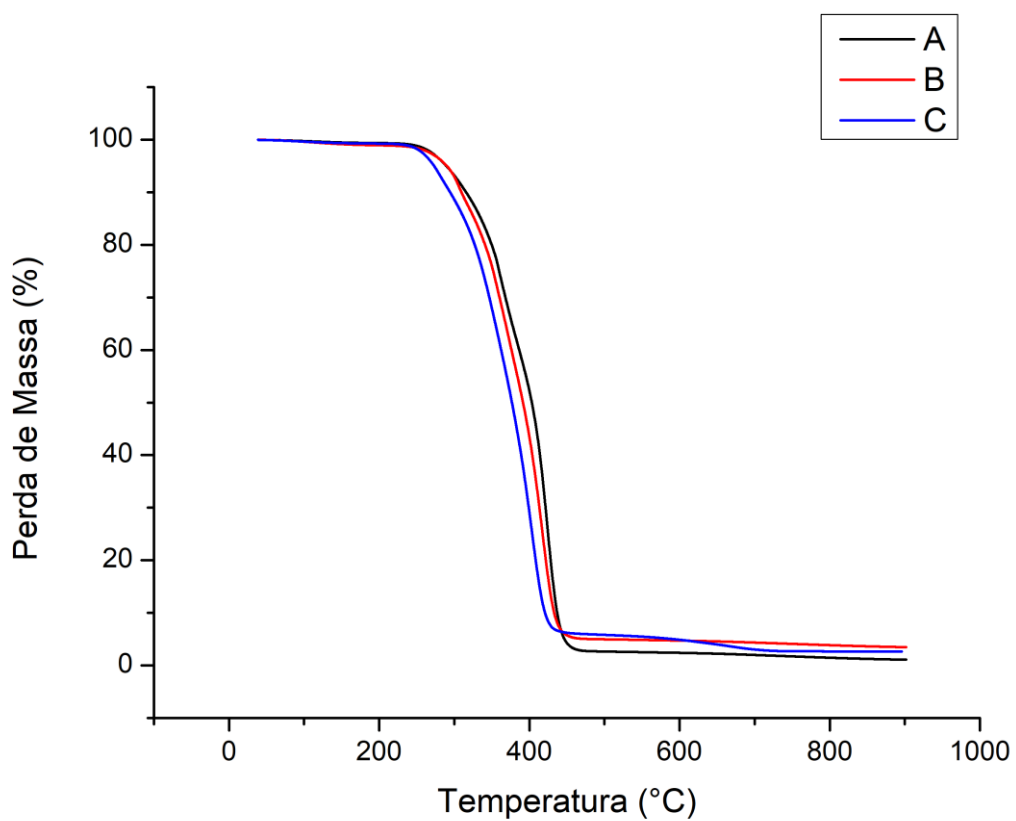


Figura 19 – Termograma TGA das amostras formuladas.

A derivada das curvas de TGA (DTG) ilustrada na Figura 18 apresenta os valores de temperatura máxima de degradação, sendo T_1 referente à primeira perda de massa e T_2 à segunda.

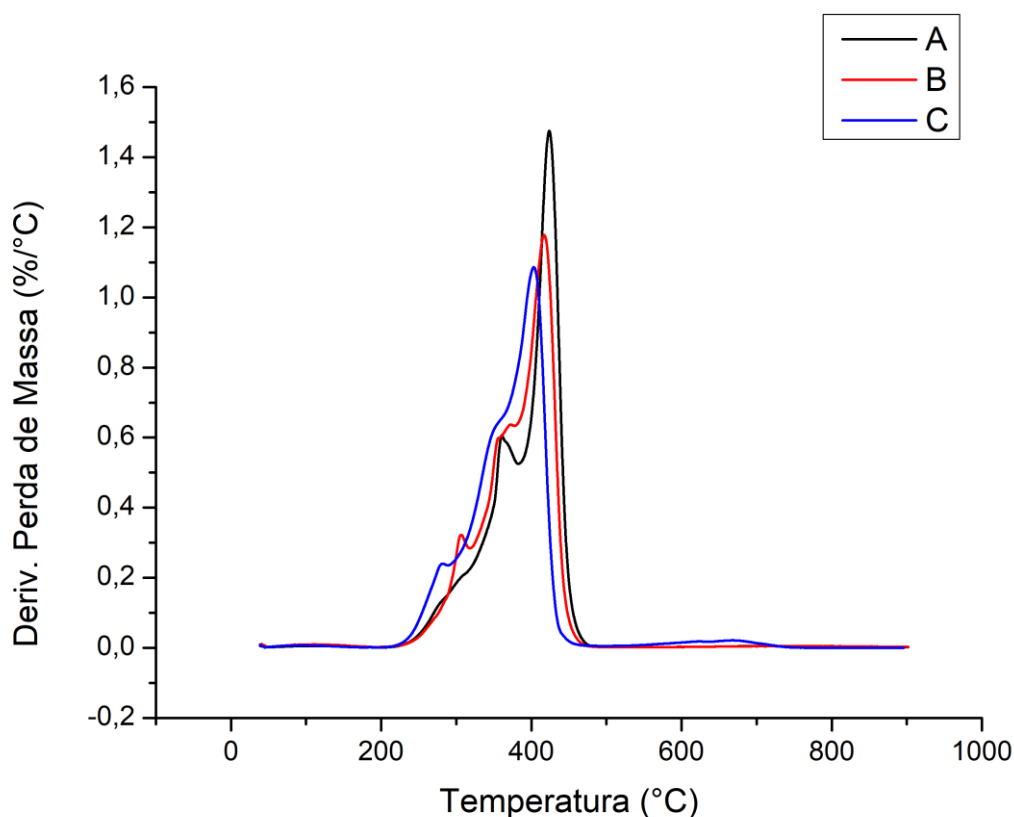


Figura 20 – Termograma DTG das amostras A, B e C.

A Tabela 2 relaciona os valores encontrados para T_1 e T_2 com as respectivas amostras.

Tabela 2 – Relação entre as temperaturas T_i e $T_{máx}$ e as respectivas amostras.

Amostra	T_1	T_2	Resíduo
A	360,53°C	423,84°C	1,102%
B	306,71°C	417,01°C	3,476%
C	281,83°C	403,24°C	2,641%

A função derivada da perda de massa revela uma maior complexidade do mecanismo de degradação deste tipo de polímero do que observado inicialmente. Esta complexidade se deve, principalmente, à grande variedade de produtos formados.

Para os poliuretanos, geralmente, o processo de degradação se apresenta em um perfil bimodal, sendo o primeiro modo relacionado aos segmentos rígidos que possuem a mais baixa energia de ligação [18]. De um modo geral, o processo se inicia em 250°C e a

partir da Tabela 2 pode-se perceber uma diminuição da T_1 com o aumento da proporção de segmentos rígidos inseridos pelo extensor de cadeia.

A Figura 20 apresenta os termogramas de TGA e DTG da amostra comercial a partir do qual pode-se notar três eventos térmicos bem definidos, tendo o primeiro evento ocorrendo em 303°C e o último em 419°C. O segundo evento ocorrido pode ser relacionado à presença de pigmentos orgânicos na amostra, tendo em vista que esta apresenta coloração.

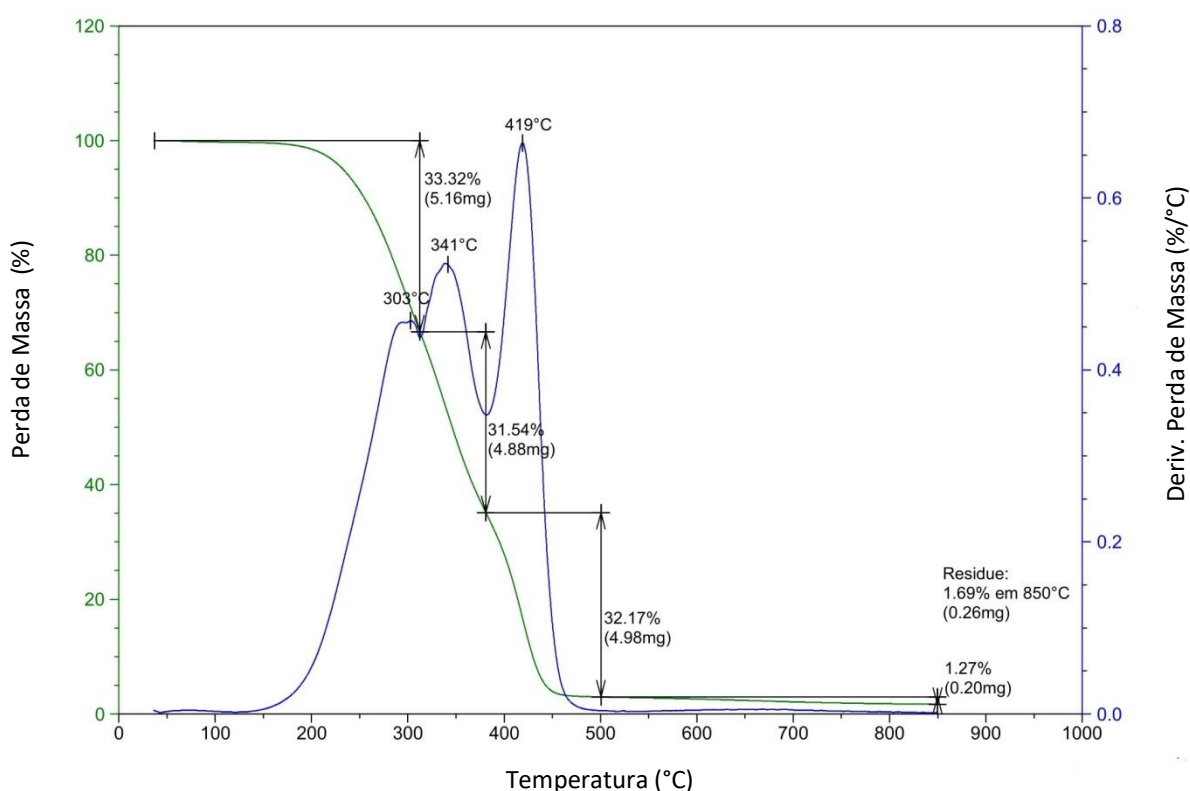


Figura 21 - Termograma TGA e DTG da amostra comercial.

5.3 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os termogramas obtidos no primeiro aquecimento das três amostras, apresentados na Figura 21, demonstram que não há eventos de cura residual em nenhuma das formulações, pois não há eventos exotérmicos. Indicativo de que o método de cura foi eficaz, o mesmo pode ser visto no termograma da amostra comercial, apresentado na Figura 22.

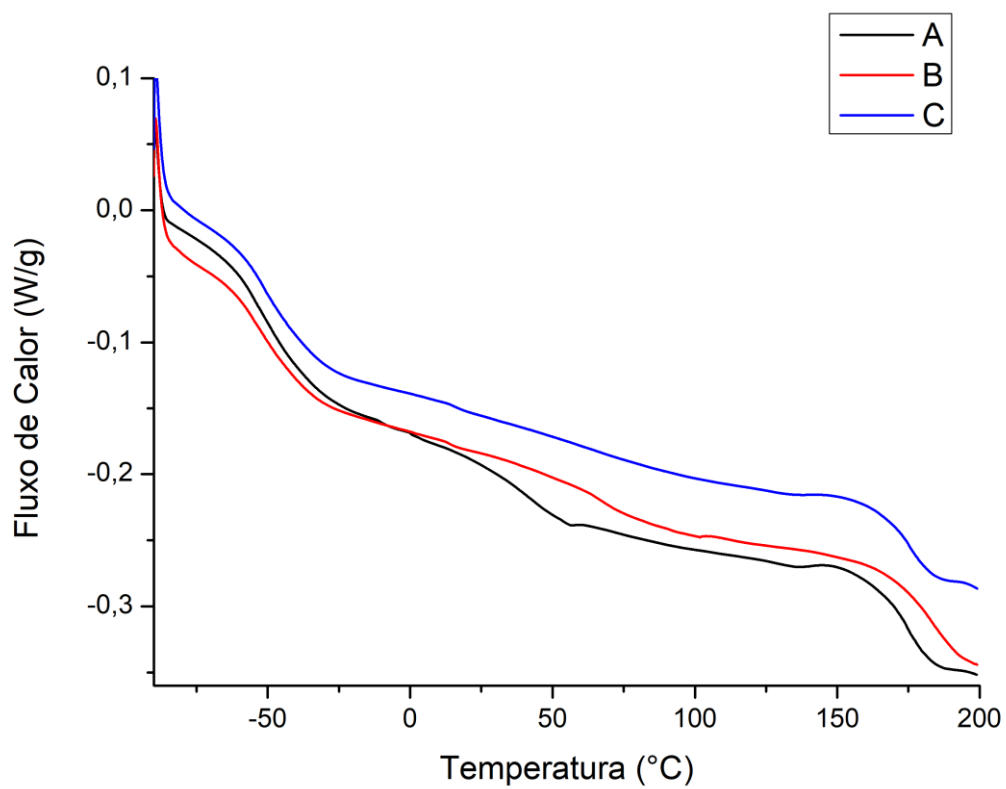


Figura 22 – Termograma DSC do primeiro aquecimento das amostras A, B e C.

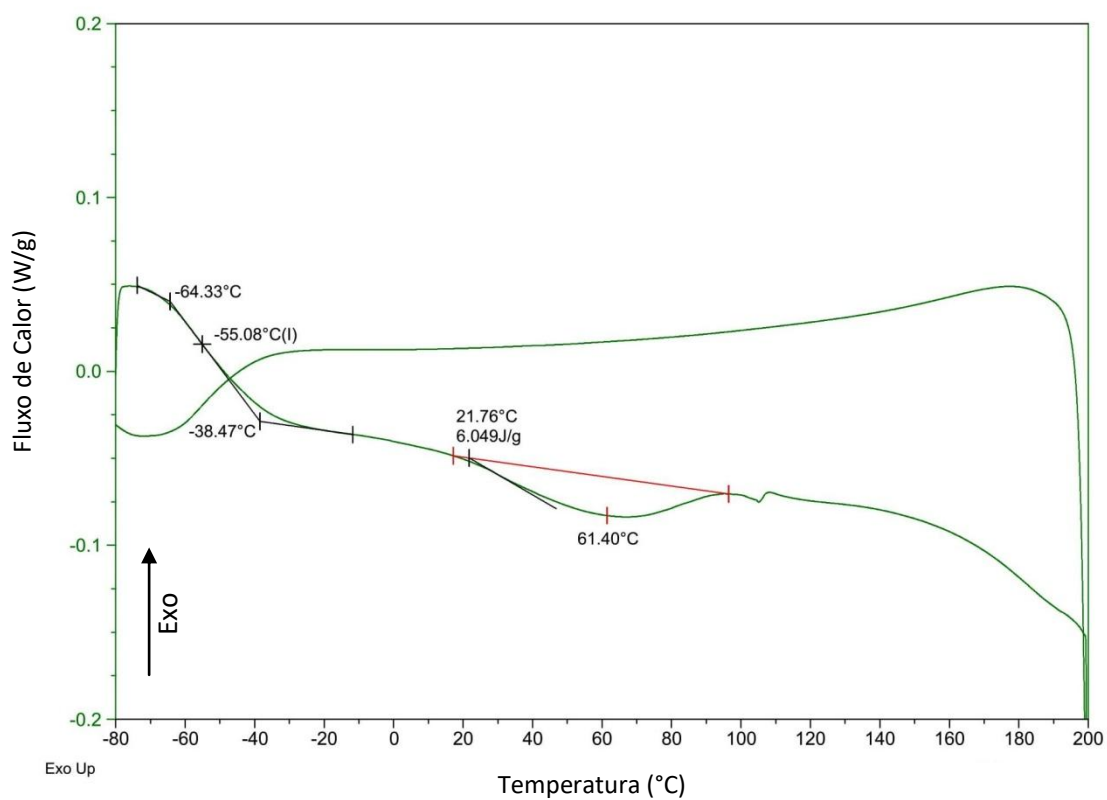


Figura 23 - Termograma DSC do primeiro aquecimento da amostra comercial.

Já a partir dos termogramas obtidos no segundo aquecimento das amostras apresentado na Figura 23 pode-se observar as temperaturas de transição vítrea (T_g) de cada formulação. Os dados obtidos das amostras A, B e C podem ser comparados aos da amostra comercial apresentados na Figura 24.

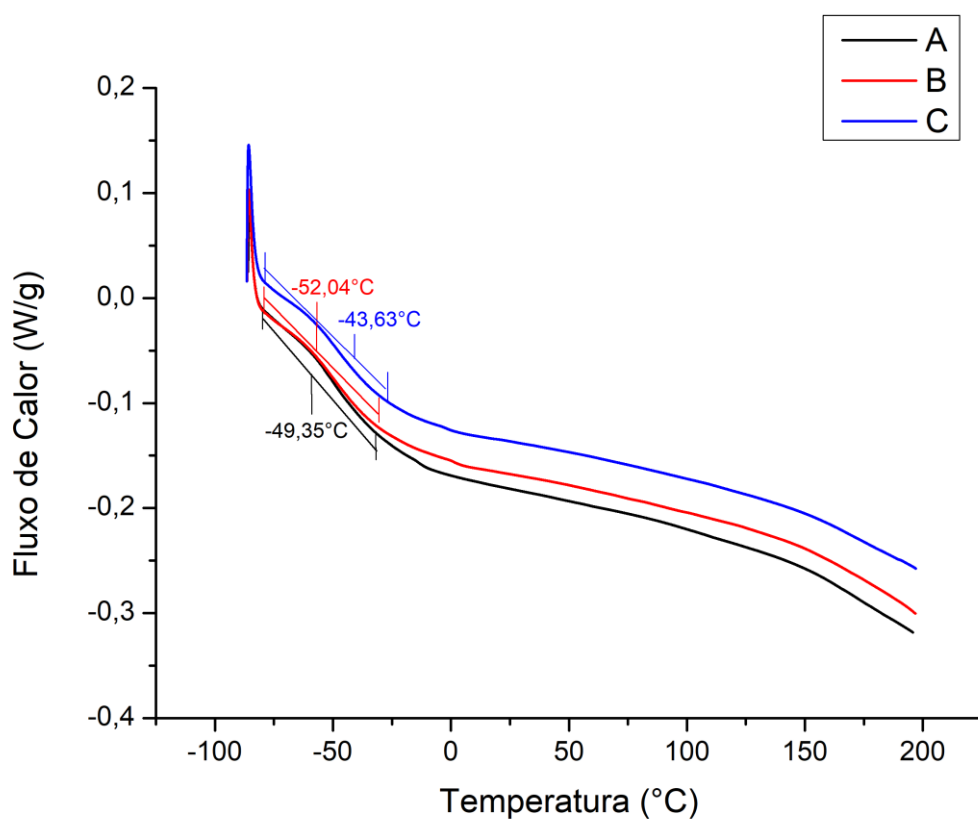


Figura 24 – Termograma DSC do segundo aquecimento das amostras A, B e C.

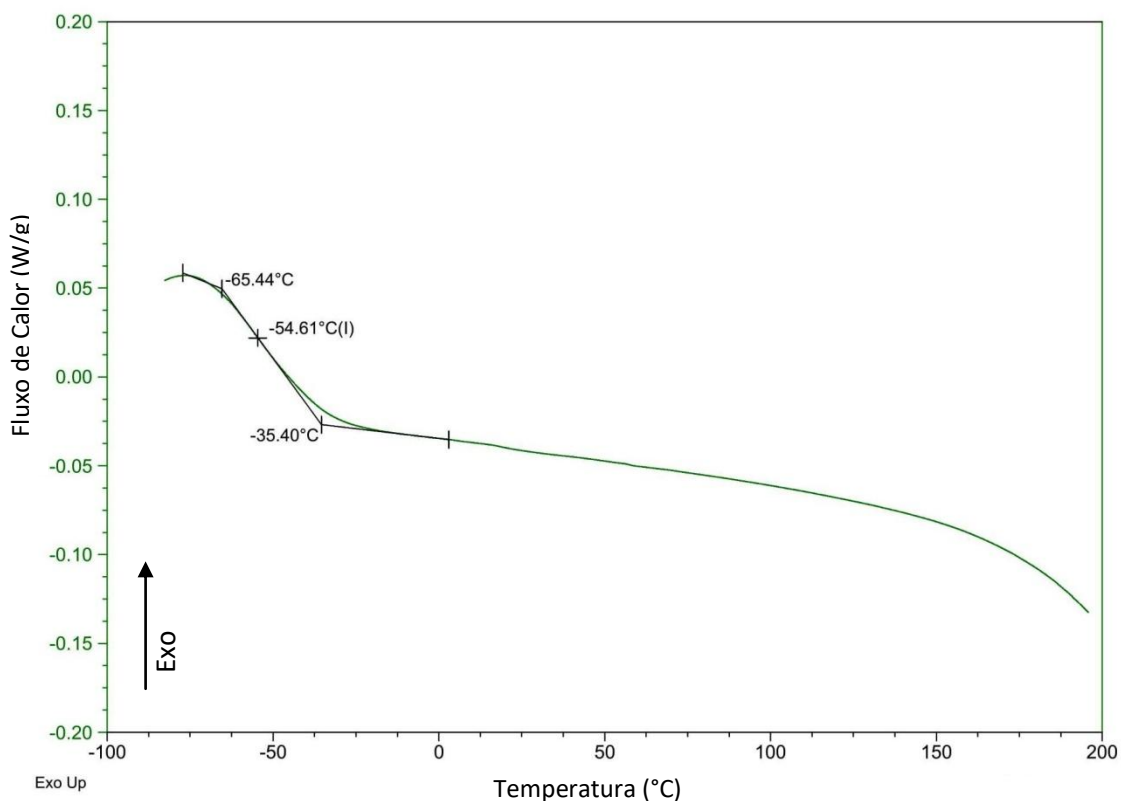


Figura 25 - Termograma DSC do segundo aquecimento da amostra comercial.

A Tabela 3 relaciona os valores de Tg com as quantidades de extensor de cadeia utilizadas nas formulações e o valor de Tg encontrado para a amostra comercial.

Tabela 3 – Relação entre as amostras e as Tg's encontradas por DSC.

Amostra	Quantidade de MOCA (g)	Tg (°C)
A	7	- 49,35
B	14	- 52,04
C	21	- 43,63
Amostra Comercial	-	- 54,61

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras formuladas, não há uma coerência com a quantidade de extensor de cadeia e pode-se notar uma aproximação entre os valores encontrados para a Tg da amostra B e a amostra comercial.

A falta de coerência encontrada pra os valores de Tg pode ser explicada pelo fato da técnica de DSC possuir uma menor sensibilidade para determinar a Tg, principalmente em materiais viscoelásticos, já que esta leva em consideração a mudança na capacidade calorífica da amostra sem considerar a sua mudança de entalpia. A Tg refere-se ao intervalo

de temperatura na qual o material polimérico muda de um estado vítreo (mais rígido) para um estado mais borrachoso (elastomérico) [19].

Tratando-se de elastômeros e considerando as características da temperatura de transição vítrea, a técnica de DMA se mostra mais adequada para determiná-la.

5.4 – ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA)

Com base nas curvas de Módulo de Armazenamento e Módulo de Perda das amostras A, B, C e comercial apresentadas nas Figuras 25 e 26, pode-se notar a influência da quantidade de extensor de cadeia no poliuretano. O módulo de armazenamento se torna maior com o aumento da quantidade de MOCA, tendo as amostras B e C valores bem próximos. Esta característica está ligada diretamente à maior quantidade de ligações cruzadas na estrutura molecular, dificultando o movimento rotacional das moléculas. Nota-se também, um pequeno aumento na estabilidade térmica da amostra com maior quantidade de MOCA com relações as demais.

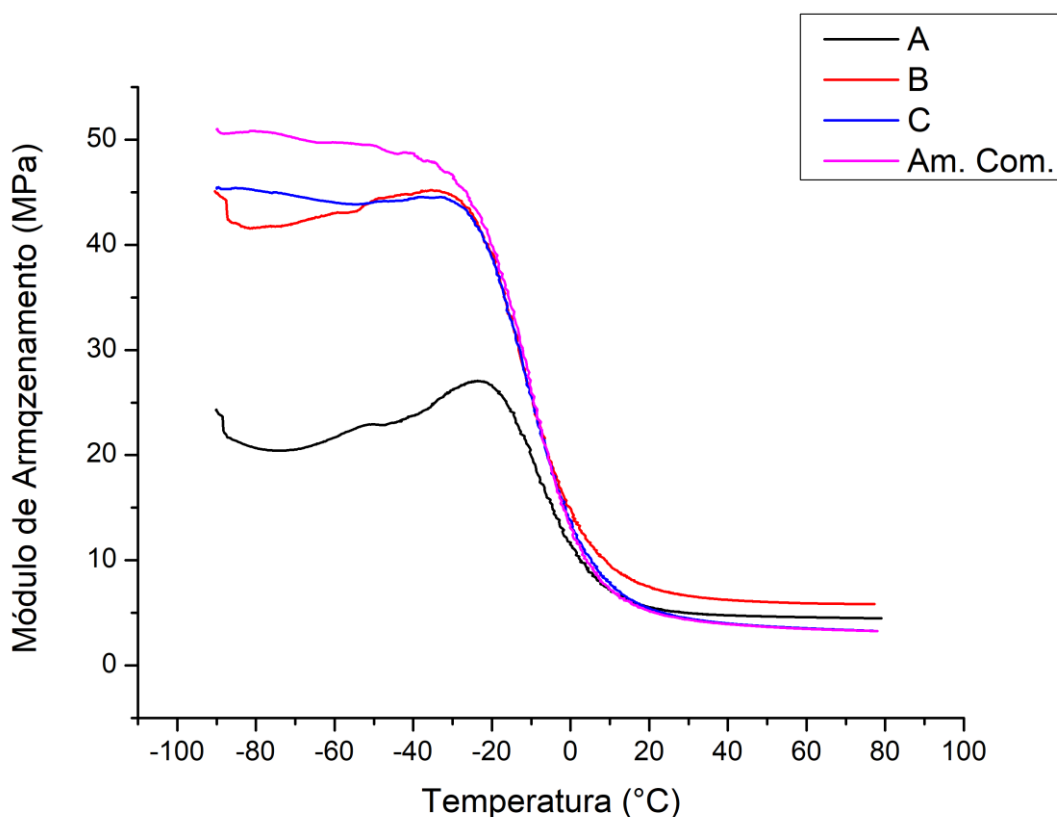


Figura 26 – Curvas de módulo de armazenamento das amostras.

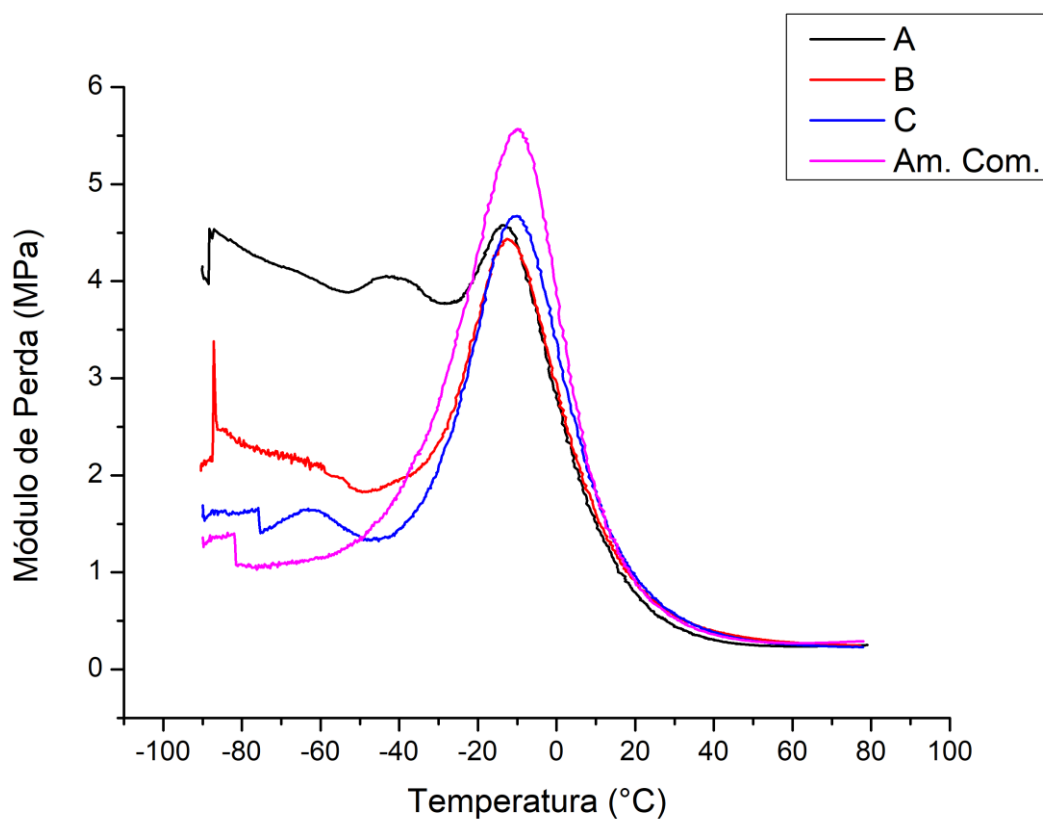


Figura 27 – Curvas de módulo de perda das amostras.

A Tabela 4 apresenta os valores de Módulo de Armazenamento e Módulo de Perda das amostras.

Tabela 4 - Relação entre os valores de módulo de armazenamento e perda com as respectivas amostras.

Amostra	Módulo de Armazenamento (MPa)	Módulo de Perda (MPa)
A	27,03	4,6
B	45,20	4,4
C	45,40	4,7
Amostra Comercial	50,79	5,6

As amostras B e C são as que apresentam valores mais próximos aos encontrados para a amostra comercial analisada.

A Figura 27 apresenta as curvas da tangente de perda (Tan Delta) das amostras. O pico mais alto da Tan Delta equivale à temperatura de transição vítrea do material e as

transições a sua esquerda estão relacionadas às relaxações de grupos laterais presentes nas fases amorfas das moléculas.

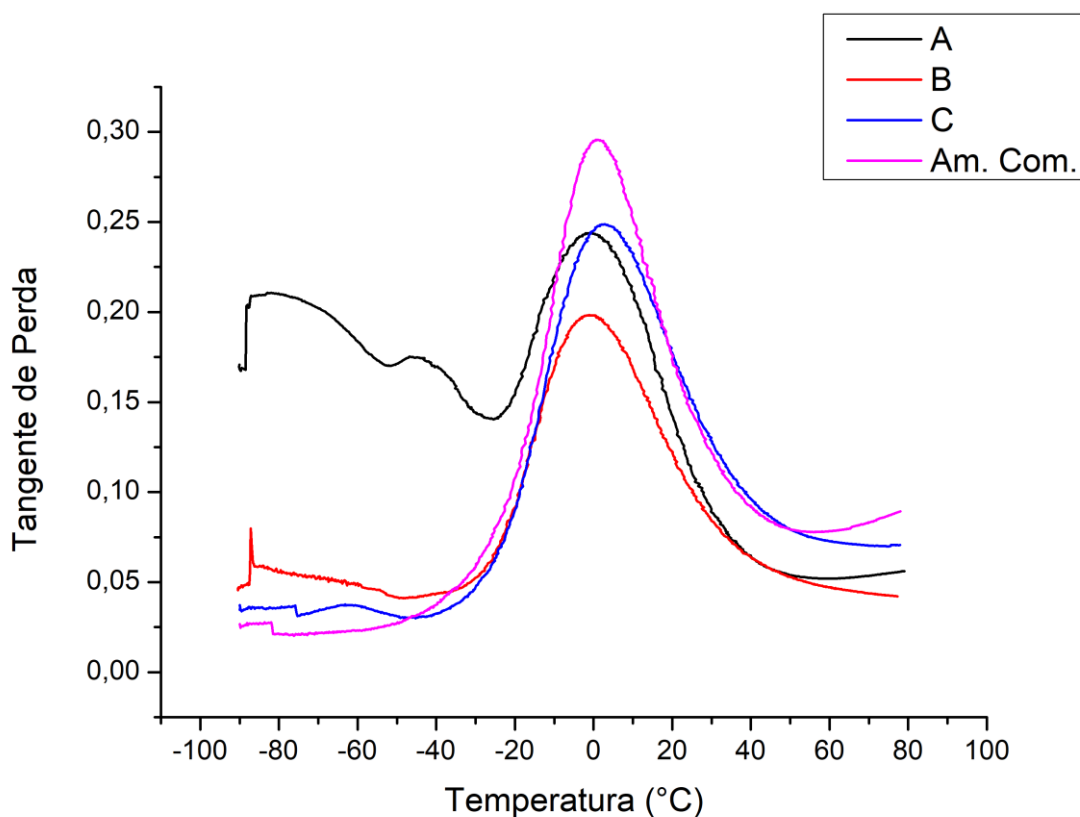


Figura 28 – Curvas de tangente de perda das amostras formuladas.

A Tabela 5 relaciona as Temperaturas de transição vítrea encontradas com as formulações das amostras.

Tabela 5 – Relação entre as amostras e as Tg's encontradas por DMA.

Amostra	Quantidade de MOCA (g)	Tg (°C)
A	7	- 1,71
B	14	- 1,06
C	21	2,88
Amostra Comercial	-	0,62

Os valores de Tg obtidos pela técnica de DMA se mostram coerentes com o aumento da quantidade de extensor de cadeia nas formulações e apresentam significativa diferença do valores obtidos por DSC.

5.5 – ASTM D-2240 – DUREZA

As amostras foram submetidas ao ensaio de dureza Shore A e a Tabela 6 apresenta os resultados obtidos em cada amostra.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de dureza das amostras.

Amostra	Média (Shore A)	Desvio Padrão
A	75	0,7071
B	84	0,8367
C	80	0,5477
PU Com.	81	0,8944

Os resultados obtidos nas amostras A e B foram coerentes com as formulações empregadas em cada uma delas. Já o resultado obtido na amostra C não refletiu o aumento da quantidade de extensor de cadeia, fato que pode ser explicado pela formação de bolhas na superfície da amostra e pela dificuldade de dispersão desta quantidade de extensor no pré-polímero, mostrando um possível início de saturação do sistema.

5.6 – ENSAIO DE ABRASÃO

Os ensaios foram realizados em triplicata e as amostras foram pesadas a cada 10 minutos decorridos, sendo finalizado após 30 minutos. A Tabela 6 apresenta a média das massas de cada amostra relacionando-as aos tempos de ensaio.

Tabela 7 – Relação das médias das massas das amostras com os tempos de ensaio.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa 10 min (g)	Massa 20 min (g)	Massa 30 min (g)	Percentual de perda de massa ao final do ensaio
A	12,67	12,53	12,45	12,39	2,15 %
B	14,83	14,73	14,65	14,62	1,46 %
C	15,55	15,48	15,42	15,35	1,33 %

Pode-se notar um maior desgaste da amostra com a menor quantidade de extensor de cadeia.

A partir das curvas apresentadas no gráfico da Figura 42, que relaciona a perda de massa em percentual com o tempo decorrido de ensaio, é possível perceber que a taxa de

desgaste se torna relativamente com menor o aumento da quantidade de MOCA nas amostras, assim como a estabilidade do desgaste é aumentada.

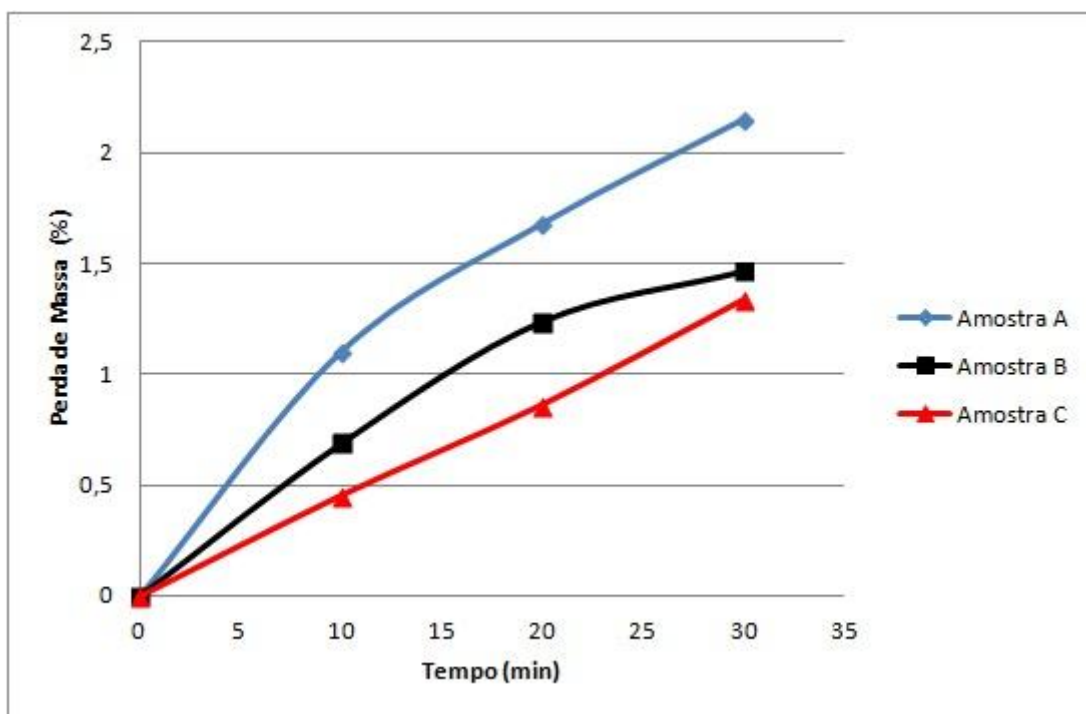


Figura 29 – Relação entre o percentual de perda de massa das amostras e os tempos de ensaio.

Na faixa de dureza em que as amostras se encontram, a taxa de desgaste é aproximadamente independente da dureza, não havendo significativa diferença no desempenho contra o desgaste abrasivo. Este fato se deve à menor contribuição deste tipo de desgaste em superfícies lisas com baixo módulo elástico, como é o caso dos elastômeros. Neste caso, a maior contribuição é do desgaste por fadiga superficial, que não pode ser avaliado por este ensaio.

Não foi possível realizar este ensaio com a amostra de PU comercial por não haver quantidade suficiente de amostra.

6. Conclusões

O estudo realizado permitiu avaliar a influência do extensor de cadeia nas propriedades mecânicas do poliuretano. As formulações propostas foram obtidas com sucesso, não apresentando cura residual em nenhuma delas, ainda que a formulação C, com maior quantidade de extensor de cadeia, tenha apresentado bolhas na superfície e uma maior dificuldade de dispersão do extensor.

A partir dos ensaios realizados pode-se notar que o aumento da quantidade de MOCA, extensor de cadeia utilizado na formulações, proporcionou o melhoramento das propriedades mecânicas, como aumento do módulo de armazenamento e relativa melhora no desempenho contra o desgaste abrasivo.

Ao se comparar as amostras formuladas à amostra comercial, estas apresentam desempenho semelhante, em especial as amostras B e C, mesmo que o comportamento em relação ao desgaste abrasivo não possa ter sido avaliado. No entanto, levando-se em consideração a pequena diferença de desempenho entre estas amostras, a amostra B se mostra mais adequada à finalidade proposta tendo em vista que esta utiliza uma menor quantidade de extensor de cadeia.

7. Trabalhos Futuros

A partir da realização deste trabalho, pode-se fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Estudar a influência da quantidade de extensor de cadeia no comportamento do poliuretano com relação a outros tipos de desgaste;
- Avaliar a influência da quantidade de extensor de cadeia utilizando outro tipo de composto;
- Realizar a caracterização das superfícies desgastadas utilizando microscopia eletrônica de varredura a fim de evidenciar aspectos da interação das partículas abrasivas com as superfícies dos poliuretanos;
- Realizar testes de adesão do poliuretano sobre as superfícies a serem protegidas pelo mesmo;
- Aprimorar o sistema de aplicação para que possa ser realizado em campo.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Wear and Wear Mechanism. C. X. Li, The University of Birmingham, UK. http://emrtk.uni-miskolc.hu/projektek/adveng/home/kurzus/korsz_anyagtech/1_konzultacio_elemei/wear_and_wear_mechanism.htm , acessado em 21 de maio de 2018.
- [2] Vilar, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 3a Ed., Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2004. <http://www.poliuretanos.com.br>
- [3] Braga, C. R. C. Preparação e Análise das Propriedades Térmicas, Mecânicas e Morfológicas de Filmes de Poliuretano Utilizados no Revestimento de Stents Esofágicos. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2004.
- [4] <http://pt.inpralatina.com/201701246738/noticias/empresas/mercado-global-de-poliuretanos.html> , acessado em 16 de junho de 2018.
- [5] Ionescu, M., Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shrewsbury, UK, Rapra Technology Limited, 2005.
- [6] Santos, F. C. Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeitos ao Desgaste Abrasivo. Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia, 2007.
- [7] Jost, H. P.; “Tribology-origin and future”; Wear; Volume 136; Páginas: 1-17; 1990.
- [8] Jost, H. P.; Lubrication (tribology) education and research, Jost Rep.; Department of Education and Science, HMSO; Página 4; London; 1966. Citado em: Sinatora, A.; “Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte”; Prova de Erudição; São Paulo; 2005.
- [9] CZICHOS, H. Tribology: A systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear. Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- [10] Bayer, R.G., Mechanical wear prediction and prevention, Marcel Dekker, 657 p., 1994.
- [11] Silva, V.A., Desgaste de Poliuretano por Erosão Úmida: Desenvolvimento de um Ensaio Tecnológico. Rede Temática em Engenharia de Materiais – Ouro Preto, 2017.
- [12] Stachowiak, G. W. e Batchelor, A. W.; Engineering Tribology; Department of Mechanical and Materials Engineering; University of Western Australia; 769 páginas; Australia 2007.
- [13] Cruz, D.C., Desgaste por abrasão de poliuretano utilizado na indústria minero-metalúrgica. Rede Temática em Engenharia de Materiais – Ouro Preto, 2006.

- [14] Hutchings, I.M. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. 1ª Ed., Edward Arnold, Londres, 1992. In: Cruz, D.C., Desgaste por abrasão de poliuretano utilizado na indústria mínero-metalúrgica. Rede Temática em Engenharia de Materiais – Ouro Preto, 2006.
- [15] Pitman, J.S. Proc. 3rd Int. Ext. Prot. Pipes. Inglaterra, 1979. In: Hill, D.J.T. et al. Laboratory wear testing of polyurethane elastomers. Wear, Vol 208, p. 155-160, Julho, 1997.
- [16] Kloss, J.R., Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(ϵ -Caprolactona)Diol. Universidade Federal do Paraná – Curitiba, 2007.
- [17] <http://www.ufrgs.br/lapol/>, acessado em 18 de maio de 2018.
- [18] Ayres, E. Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas. Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, 2006.
- [19] Dall’Antonia, A.C.; Martins, M.A.; Moreno, R.M.B.; Mattoso, L.H.C.; Gonçalves, P.S.; Job, A.E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clone: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. Polímeros, vol. 19, no.1, São Carlos, 2009.